



Analisis Pembentukan Partikel Hydroxyapatite pada Reaktor Flame Difusi

Agung Nugroho, Adhi Setiawan, Widiyastuti,
Kusdianto, Tantular Nurtono, Sugeng Winardi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri,
Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Sukolilo Surabaya

Abstract

Hydroxyapatite is bioactive material used to implants in biomedical applications. The size, morphology and purity are important characteristics in the medical specifications. Understanding process of formation hydroxyapatite particles is required in order to control characteristics of final particles. Therefore, in this research is studied process of formation hydroxyapatite particles and effect of operation parameter to characteristic final particle. Synthesis method was used flame spray pyrolysis within flame diffusion reactor with LPG as a fuel and air as carrier gas. Precursor solution was prepared by dissolving crystalline $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Characterization of final particle can be analyzed using SEM and XRD to determine the size, morphology and purity. From the analysis results showed that hydroxyapatite has a size - average of several tens to hundreds of nanometers depending on the type and amount of addition of additives. The resulting particles have a spherical morphology with varying purity. Increasingly of additives concentration and rate LPG result hydroxyapatite particles size become smaller but lower purity.

Key words : hydroxyapatite, flame spray pyrolysis, diffusion flame

Pendahuluan

Hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ merupakan komponen mayoritas pembentuk tulang dan gigi manusia yang memiliki peranan sangat penting dalam regenerasi cacat tulang (Dahotre, 2008). Biokeramik *hydroxyapatite* (HA) juga banyak digunakan untuk memperbaiki dan merekonstruksi bagian tulang manusia yang rusak terutama sebagai tulang pengganti dalam pengisian tulang (Descamps dkk, 2008). Dalam aplikasi biomedis, kemurnian, kristalinitas, bentuk dan ukuran partikel menjadi parameter penting dimana HA dengan struktur nano memiliki kerapatan, kekuatan dan sifat bioaktif yang lebih baik, sehingga hal inilah yang mendorong berkembangnya pembuatan material HA dengan skala nanometer (Fathi dkk, 2008).

Landasan Teori

Reaksi yang terjadi pada sintesis Hydroxyapatite adalah : $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow$
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 16\text{N}_2 + 40\text{H}_2\text{O}$

Ada beberapa metode untuk membuat serbuk HA yaitu dengan reaksi pada kondisi padat (*solid-state reaction*) dan metode larutan-cair (*liquid-solution*). Reaksi pada kondisi padat dilakukan pada temperatur tinggi memiliki keuntungan antara lain HA yang dihasilkan memiliki kemurnian dan kristalinitas yang baik. Namun, metode ini menghasilkan partikel dengan ukuran besar dan morfologi tidak teratur. Metode larutan-cair seperti *sol-gel*, *hydrothermal*, mikroemulsi, dan presipitasi memiliki keuntungan pada pengaturan

morfologi serta ukuran serbuk HA cukup baik. Tetapi metode ini memiliki kelemahan yaitu produk yang dihasilkan mengandung kontaminan serta kristalinitas yang rendah karena pembuatannya dilakukan pada temperatur rendah sehingga produk yang dihasilkan kurang memenuhi syarat (Bogdanovicene dkk, 2006).

Metode lain yang dikembangkan untuk menghasilkan kristal HA dengan kristalinitas, morfologi, ukuran partikel serta kemurnian tinggi adalah sintesis dengan teknik aerosol seperti metode *spray pyrolysis* (SP) dan *flame spray pyrolysis* (FSP). Dalam metode ini larutan prekursor diubah menjadi droplet yang selanjutnya mengalami perubahan fisik dan kimia menjadi partikel pada suhu tinggi dalam furnace atau reaktor flame. Morfologi partikel yang dihasilkan tergantung komposisi prekursor, ukuran droplet dan kondisi operasi dalam proses sintesisnya (Strobel dkk, 2007).

Perpindahan massa dan panas merupakan dasar dari mekanisme pembentukan partikel pada teknik aerosol. Fenomena yang terjadi pada droplet adalah penguapan solvent, difusi dan presipitasi solut serta densifikasi dengan atau tanpa reaksi. Pada metode SP sumber panas diperoleh dari dinding yang dipanaskan secara elektrik, sedangkan pada FSP, flame sebagai sumber panas diperoleh dari pembakaran bahan bakar sehingga lebih murah (Strobel dkk, 2007). Metode FSP juga lebih mudah di *scale up* untuk skala komersial daripada metode SP, sehingga hal inilah yang menjadi dasar pemilihan sintesis serbuk HA dengan metode FSP dimana pembentukan partikel dimulai dari pembakaran

prekursor didalam flame. Dalam metode ini penambahan *additive*, temperatur pembakaran dan waktu tinggal partikel didalam reaktor *FSP* adalah parameter yang penting untuk menentukan karakteristik serbuk HA (Eslami dkk, 2009).

Penelitian terdahulu tentang sintesis nano partikel HA dengan metode *FSP* dilakukan oleh Cho dan Kang (2007). Partikel nano HA dibuat pada temperatur tinggi dengan *polyethylene glycol* (PEG) sebagai *additive*. Partikel yang dihasilkan memiliki kristalinitas tinggi dengan ukuran rata-rata beberapa puluh hingga ratusan nanometer tergantung dari PEG yang ditambahkan dengan temperatur post-treatment 800°C. Warsito dan Setiawan (2009) mempelajari pengaruh perubahan suhu flame dalam reaktor *FSP* terhadap morfologi dan kristalinitas partikel. Meningkatnya temperatur flame pada *FSP* akan menurunkan ukuran rata-rata partikel dan meningkatkan ukuran kristal serta kristalinitas partikel. Prasetyo dan Akmal (2010) masih menggunakan metode *FSP* untuk meneliti pengaruh *additive* terhadap ukuran partikel HA dengan menggunakan *additive* urea, ethylene glycol dan glukosa. Partikel HA terkecil (52 nm) dihasilkan dengan menggunakan *additive* urea.

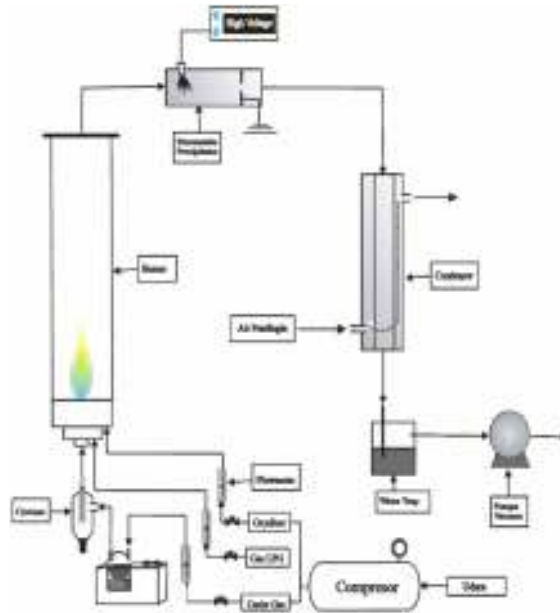
Penelitian terakhir yang dilakukan oleh Prasetyo dan Akmal (2010) masih belum menyelidiki pengaruh penambahan *additive* terhadap kemurnian serbuk HA dalam proses sintesisnya dengan metode *FSP*. Oleh karena itu pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan *additive* dan kondisi operasi pada proses sintesis serbuk HA dengan metode *FSP* terhadap kemurnian, kristalinitas, bentuk dan ukuran partikel HA yang dihasilkan

Metodologi

Penelitian ini menggunakan metode *flame spray pyrolysis* (*FSP*) untuk mensintesis atau memperoleh partikel *hydroxyapatite* (HA) dengan peralatan yang terdiri dari ultrasonic nebulizer, cyclone, flame nozzle, burner, powder collector, water trap dan pompa vakum. Ultrasonic nebulizer berfungsi sebagai penghasil droplet dari larutan prekursor yang akan dispray kedalam flame. Cyclone berfungsi untuk memisahkan droplet yang berukuran relatif besar. Burner yang digunakan untuk menghasilkan flame difusi tersusun dari tiga tube konsentris dengan center tube sebagai tempat masuknya prekursor sedangkan dua tube pada bagian tepi sebagai tempat masuknya fuel gas (LPG) dan udara bebas. Electrostatic presipitator digunakan untuk menangkap partikel yang dihasilkan (powder collector). Jika masih ada partikel yang lolos akan ditangkap oleh water trap bersama dengan kondensat. Untuk susunan peralatan dapat dilihat pada gambar 1. Reaktor *FSP* beroperasi pada kondisi tekanan 1 atm dengan laju alir oksigen 5 dan 2,5 liter/menit. Untuk laju alir LPG diatur 1 dan 0,5 liter/menit sedangkan udara sebagai carier gas dengan laju 2 liter/menit

Bahan untuk prekursor yang digunakan dalam penelitian ini adalah kristal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,99%

berat, Merck) dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99,99% berat, Merck) dengan pelarutnya aquadest (H_2O). *Additive* yang digunakan berupa etilen glikol, glukosa dan urea (masing-masing 99,99% berat, Merck). Udara digunakan sebagai carier gas sekaligus oksidator dan untuk bahan bakar digunakan LPG.



Gambar 1. Skema Peralatan Flame Spray Pyrolysis

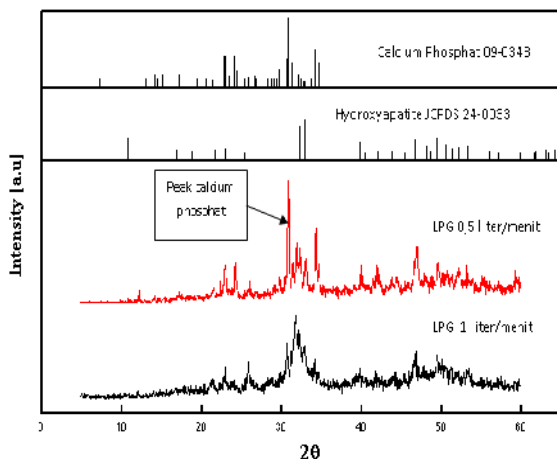
Serbuk HA yang dihasilkan melalui *FSP* diamati menggunakan SEM (Zeiss Evo MA LS series) untuk analisa morfologinya dan XRD (X'Pert RINT 2200 V Philip CuK α , $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) untuk analisa kemurnian dan derajat kristalnya. Dengan analisis tersebut dapat diketahui pengaruh *additive* dan temperature terhadap morfologi (bentuk dan ukuran) dan kristalinitas dari partikel.

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh Rate LPG Terhadap Produk Partikel

Untuk mengetahui pengaruh laju alir LPG terhadap produk partikel digunakan rate LPG sebesar 0.5 dan 1 liter/menit dengan perbandingan precursor-*additive* urea sebesar 1:1. Hasil analisa XRD pada gambar 2 terlihat bahwa pada laju alir 1 liter/menit partikel yang dihasilkan lebih bersifat kristal *hydroxyapatite* dibandingkan pada laju alir LPG 0.5 liter/menit. Hal ini juga sesuai dengan hasil pengukuran kemurnian kristal *hydroxyapatite* dalam produk partikel seperti yang ditunjukkan dalam tabel 1. Hal ini dikarenakan semakin tinggi laju alir LPG maka berarti semakin tinggi suhu pembakaran sehingga semakin optimum evaporasi solvent dan dekomposisi prekursor membentuk kristal *hydroxyapatite*. Hasil pengukuran menunjukkan suhu pembakaran dengan laju alir LPG 0,5 liter/menit sekitar 594 °C dan untuk 1 liter/min sekitar 653 °C. Waktu tinggal pada laju alir LPG 0,5

liter/menit lebih lama dibandingkan laju alir LPG 1 liter/menit. Semakin lama waktu tinggal dalam burner yang berarti semakin lama waktu pembakaran akan menyebabkan sebagian gugus OH dari partikel lepas sehingga terbentuk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.



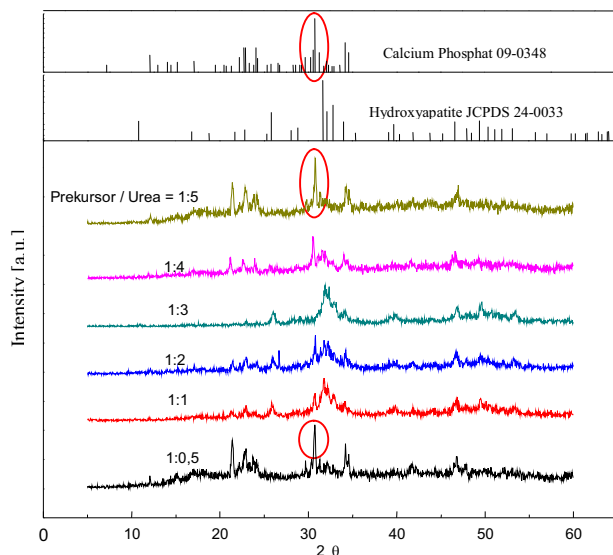
Gambar 2. Hasil XRD produk partikel untuk rate LPG 0.5 dan 1 liter/menit. (prekursor/urea = 1:1)

Tabel 1. Kemurnian partikel *hydroxyapatite* (prekursor/urea 1:1)

Laju alir LPG (liter/menit)	Hydroxyapatite (% berat)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (% berat)
0,5	92,375 %	7,625%
1	94,564 %	5,436%

Pengaruh Konsentrasi Aditif-Urea

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi urea terhadap produk partikel digunakan berbagai variasi perbandingan konsentrasi prekursor terhadap urea. Hasil analisa XRD produk partikel untuk beberapa perbandingan konsentrasi prekursor urea ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Hasil XRD produk partikel untuk rate LPG 1 lt/menit.

Dari gambar 3 terlihat untuk perbandingan prekursor-urea 1:0.5 dan 1:5 kristal yang dihasilkan lebih bersifat calcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Sedangkan dari hasil analisa SEM didapatkan ukuran produk partikel seperti ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Ukuran partikel *hydroxyapatite* dengan laju alir LPG 1 liter/menit

prekursor : urea	ukuran partikel (nm)
1:0,5	171
1:1	162
1:2	134
1:3	230
1:4	182
1:5	187

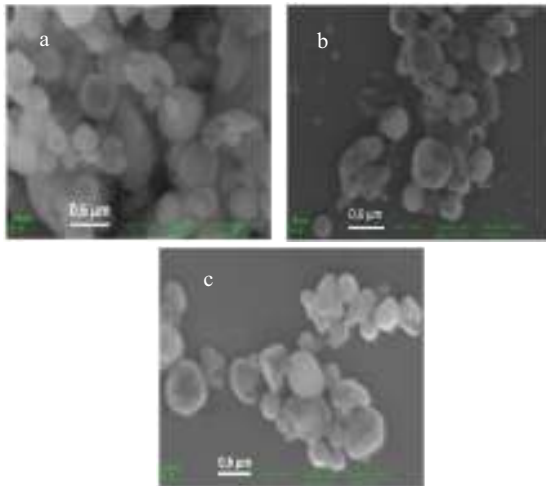
Semakin tinggi perbandingan prekursor-urea yang digunakan, ukuran partikel cenderung semakin kecil. Pengecilan ukuran ini karena saat prekursor masuk dalam burner dan mengalami reaksi, partikel *hydroxyapatite* yang terbentuk tidak mengalami agglomerasi kembali karena dihalangi partikel *urea* yang mengelilinginya. Pada perbandingan 1:3 terjadi kenaikan ukuran partikel. Hal ini kemungkinan terjadi karena panas yang dihasilkan dari reaksi pembakaran urea ($\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\Delta H = -650,2 \text{ kJ/gmol}$) cukup besar sehingga mampu membuat partikel *hydroxyapatite* justru tumbuh lebih besar. Selain itu, panas yang terlalu tinggi akan membuat gugus OH dari kristal *hydroxyapatite* lepas dan terbentuk kristal $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Kemurnian partikel *hydroxyapatite* dalam produk partikel ditunjukkan dalam tabel 2.

Tabel 2. Kemurnian partikel *hydroxyapatite* (laju alir LPG 1 liter/menit)

Prekursor - Urea	Hydroxyapatite (%berat)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (%berat)
1:0,5	93,754	6,246
1:3	92,658	7,342
1:5	90,957	9,043

Pengaruh Konsentrasi Aditif Ethylene Glicol (EG)

Peningkatan konsentrasi ethylene glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) menyebabkan ukuran produk partikel makin kecil. Dari hasil analisa foto SEM seperti pada gambar 4, untuk rate LPG 1 liter/menit didapatkan partikel berbentuk bulat dengan ukuran seperti yang ditunjukkan dalam tabel 3. Untuk perbandingan prekursor - ethylene glicol 1:0,5 sampai 1:3 partikel berukuran makin kecil. Hal ini disebabkan semakin banyak additive yang ditambahkan maka semakin banyak pula ethylene glicol yang mengelilingi partikel *hydroxyapatite* dan mencegah untuk teragglomerasi.



Gambar 4. Analisa SEM untuk rasio prekursor : EG
a). 1:0.5, b). 1:3 dan c). 1:5
(rate LPG 1 liter/menit)

Tabel 3. Ukuran partikel *hydroxyapatite*
dengan laju alir LPG 1 liter/menit

prekursor : EG	ukuran partikel (nm)	
1:0,5	38	468
1:3	21	141
1:5	151	331

Diperoleh partikel *polydisperse* (memiliki dua ukuran). Hal ini disebabkan karena selama reaksi terjadi *partly evaporation* (Akmal dan Prasetyo, 2009). Untuk kenaikan ukuran partikel pada perbandingan 1:5 disebabkan penambahan panas yang cukup dari reaksi pembakaran ethylene glycol ($\Delta H = -46,874 \text{ kJ/gmol}$) sehingga partikel tumbuh dan membesar. Kemurnian produk partikel dapat dilihat pada tabel 4.

Tabel 4. Kemurnian partikel *hydroxyapatite*
(laju alir LPG 1 liter/menit)

prekursor : EG	<i>Hydroxyapatite</i> (%berat)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (%berat)
1:0,5	97,633	2,367
1:3	96,124	3,876
1:5	95,439	4,561

Semakin besar perbandingan prekursor – ethylene glycol semakin kecil kemurnian dari *hydroxyapatite*. Hal ini karena makin besar pula panas pembakaran yang dihasilkan sehingga semakin banyak gugus OH yang lepas.

Pengaruh Konsentrasi Aditif Etanol

Etanol merupakan zat yang mudah terbakar sehingga memberikan efek panas yang semakin besar dengan semakin besarnya penambahan etanol. Dari hasil analisa SEM diperoleh produk partikel berbentuk

bulat dengan ukuran partikel *polydisperse* yang besarnya ditunjukkan dalam tabel 5.

Tabel 5. Ukuran partikel *hydroxyapatite*
dengan laju alir LPG 1 liter/menit

prekursor : etanol	ukuran partikel (nm)	
1:0,5	68	296
1:3	150	477
1:5	98	408

Perubahan ukuran terjadi karena panas yang ditambahkan oleh etanol ($\Delta H = -1285,8 \text{ kJ/gmol}$) membuat partikel mengalami pertumbuhan. Kemungkinan ini yang terjadi pada perbandingan 1:3. Sedangkan pada perbandingan 1:5 kemungkinan yang terjadi adalah panas yang ditambahkan dari reaksi pembakaran etanol membuat reaksi tidak lagi pada fasa aerosol tetapi pada fasa uap sehingga menghasilkan ukuran yang lebih kecil. Panas yang terlalu tinggi dari hasil pembakaran dapat juga menyebabkan partikel pecah (Widiyastuti, 2008). Kemurnian produk partikel dapat dilihat pada tabel 6.

Tabel 6. Kemurnian partikel *hydroxyapatite*
(laju alir LPG 1 liter/menit)

pekursor/ etanol	<i>Hydroxyapatite</i> (%berat)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (%berat)
1:0.5	93,565 %	6,435 %
1:3	91,747 %	8,253 %
1:5	89,992 %	10,008 %

Semakin tinggi perbandingan prekursor-etanol menyebabkan kemurnian *hydroxyapatite* semakin berkurang dikarenakan semakin besar pula panas etanol yang digunakan untuk menguapkan gugus OH membentuk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Pengaruh Jenis Aditif

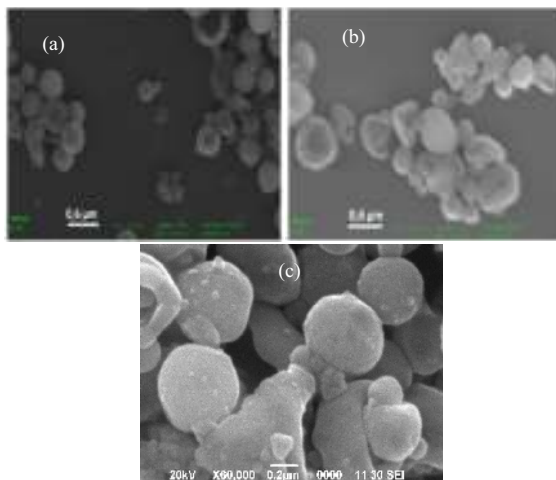
Untuk mengetahui pengaruh jenis aditif terhadap ukuran produk partikel dapat dilihat pada tabel 7 dimana kondisi operasi yang digunakan adalah laju alir LPG sebesar 1 liter/menit.

Tabel 7. Ukuran partikel *hydroxyapatite*
(prekursor/aditif = 1:5)

Aditif	ukuran partikel (nm)	
Urea	187	-
EG	151	331
Etanol	98	408

Berdasarkan hasil foto SEM semua produk partikel mempunyai bentuk bulat seperti yang ditunjukkan pada gambar 5. Diantara ketiga aditif tersebut, etanol yang memiliki tegangan permukaan paling rendah akan menghasilkan droplet yang lebih kecil sehingga menghasilkan partikel dengan ukuran lebih kecil. Selain itu etanol juga memiliki panas pembakaran yang paling besar ($-1285,8 \text{ kJ/gmol}$) dibandingkan urea dan

ethylene glycol. Hal ini mempengaruhi kemurnian dari produk partikel seperti yang terlihat pada tabel 8.

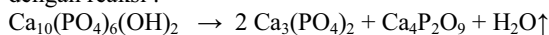


Gambar 5. Analisa SEM produk partikel dengan additive a.) etanol b.) ethylene glicol dan c.) urea (perbandingan prekursor – additive= 1:5)

Tabel 8. Kemurnian partikel *hydroxyapatite* (perbandingan prekursor – additive = 1:5)

Jenis Additive	<i>Hydroxyapatite</i> (% berat)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (% berat)
Urea	89,201	10,799
Ethylene Glicol	95,439	4,561
Etanol	89,992	10,008

Panas pembakaran etanol yang lebih besar dibandingkan dengan urea dan ethylene glicol menyebabkan lebih banyak gugus OH pada *hydroxyapatite* yang lepas. Liou dan Chen (2002) melaporkan bahwa pemanasan antara 700 - 800 °C menyebabkan sebagian gugus OH dari partikel *hydroxyapatite* lepas dan membentuk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dengan reaksi :



Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan antara lain sebagai berikut :

1. Semakin tinggi rate LPG maka semakin kecil ukuran produk partikel *hydroxyapatite* yang terbentuk akan tetapi kemurniannya semakin rendah.
2. Semakin tinggi konsentrasi aditif yang digunakan maka ukuran produk partikel *hydroxyapatite* yang dihasilkan cenderung semakin kecil namun kemurniannya juga menurun.
3. Penambahan aditif ethylene glicol menghasilkan produk partikel dengan kemurnian *hydroxyapatite* lebih besar dibandingkan dengan aditif urea dan etanol dan juga menghasilkan ukuran produk

partikel rata-rata yang relatif lebih kecil dibandingkan dengan aditif urea dan etanol.

4. Partikel yang diperoleh berbentuk bulat.

Daftar Pustaka

- Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H. J. dan Kareiva, A., 2006, "Calcium Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Ceramics Prepared by Aqueous Sol-Gel Processing", *Material Research Bulletin*, 41, 1754 – 1762
- Cho, J. S., and Kang, Y. C., 2008, "Nano-Sized Hydroxyapatite by Flame Spray Pyrolysis", *Journal of Alloys and Compounds*, 464, 282 – 287
- Dahotre, N. B. and Paital, S. R., 2009, "Calcium Phosphate Coatings for Bioimplant Applications : Materials, Performance Factors and Methodologies", *Journal of Materials Science and Engineering*, 66, 1–70
- Descamps, M., Hornez, J. C., and Leriche, A., (2009), "Manufacture of Hydroxyapatite Beads for Medical Applications", *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 369 – 375
- Eslami, H., Hashjin, M. S., Tahriri, M., 2009, "The Comparison of Powder Characteristics and Physicochemical, Mechanical and Biological Properties between Nanostructure Ceramics of Hydroxyapatite and Fluoridated Hydroxyapatite", *Journal of Materials Science and Engineering*, 29, 1387–1398
- Fathi, M. H., Hanifi, A., and Mortazavi, V., 2008, "Preparation and Bioactivity Evaluation of Bone-Like Hydroxyapatite Nanopowder", *Journal of Materials Processing Technology*, 202, 536 – 542
- Liou, S. and Chen, S. Y., 2002, "Transformation Mechanism of Different Chemically Precipitated Apatitic Precursors into b-Tricalcium Phosphate Upon Calcinations", *Journal of Biomaterials*, 23, 4541–4547
- Pattanayak, D. K., Dash, R. P, Rao, B. T., and Mohan, T. R., 2006, "Synthesis and Sintered Properties Evaluation of Calcium Phosphate Ceramics", *Journal of Materials Science and Engineering*, 27, 684–690
- Prasetyo, A. dan Akmal, A. S., 2010, "Sintesis Hydroxyapatite Powder dengan Metode Flame Spray Pyrolysis dengan Penambahan Additive", *Skripsi*, Jurusan Teknik Kimia, ITS
- Setiawan, A. dan Warsito, 2009, "Simulasi Pembentukan Partikel dalam Proses Flame Sintesis", *Skripsi*, Jurusan Teknik Kimia, ITS
- Strobel, R. dan Pratsinis, S. E., 2007, "Flame Aerosol Synthesis of Smart Nanostructured Materials", *Journal of Materials Chemistry*, 17, 4743 –4756
- Widiyastuti, 2008, "Control of Particle Morphologies and Characteristics in Aerosol Processes", *Disertasi*, Department of Chemical Engineering, Hiroshima University.